【】‘

T

20××-××-××实施

20××-××-××发布

钴酸锂化学分析方法

第1部分：钴量的测定

EDTA滴定法和电位滴定法

Methods of chemical analysis of lithium cobalt oxide—

Part 1: Determination of cobalt content—

EDTA titration and Potentiometric titration method

（征求意见稿）

GB/T 23367.1—20xx

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

H 71

**中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局**

**中国国家标准化管理委员会**

发布

前言

GB/T 23367《钴酸锂化学分析方法》分为两个部分：

——第1部分：钴量的测定 EDTA 滴定法；

——第2部分：锂、镍、锰、镁、铝、铁、钠、钙和铜量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分为第1部分。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件代替GB/T 23667.1-2009《钴酸锂化学分析方法第1部分：钴量的测定 EDTA 滴定法》。本文件与GB/T 23667.1-2009相比主要变化如下：

——更改了标准名称（见封面）；

——增加了前言中提及专利注意事项（见前言）；

——修改了紫尿酸胺指示剂研磨后的状态描述（见4.2.1）；

——增加了EDTA 滴定法中的试剂（见4.2.3和4.2.4）；

——增加了EDTA 滴定法中测试方法的备注内容（见4.5.4.1）；

——增加了EDTA电位滴定法（见5）；

——增加了氧化还原电位滴定法（见6）；

——修改了重复性限（见7.1）；

——其它编辑性修改。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口 。

本文件起草单位：天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、成都巴莫科技有限责任公司、广东省科学院工业分析检测中心、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、湖南长远锂科股份有限公司、湖南中伟新能源科技有限公司、宜昌邦普循环科技有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、江门市科恒实业股份有限公司、元能科技(厦门)有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、湖南赛科检验有限公司、国合通用(青岛)测试评价有限公司、瑞士万通中国有限公司、北矿检测技术股份有限公司、北京盟固利新材料科技有限公司。

本文件主要起草人：……

本文件的历次版本发布情况：

——GB/T 23667.1-2009

钴酸锂化学分析方法

第1部分：钴量的测定

EDTA 滴定法和电位滴定法

1 范围

GB/T 23367的本部分描述了锂离子电池正极材料钴酸锂中钴量的测定方法。

本部分适用于锂离子电池正极材料钴酸锂中钴量的测定。测定范围：58.00 % ～ 62.00 %。

2 规范性引用文件

本文件无规范性引用文件。

3 术语定义和符号

本文件无术语定义和符号。

4 EDTA 滴定法

4.1 方法提要

试料用盐酸或浓硝酸和浓高氯酸的混合溶液溶解，在碱性溶液中以紫尿酸胺为指示剂，用 EDTA标准滴定溶液滴定至溶液由橙黄色变为紫红色为终点。根据消耗的 EDTA标准滴定溶液的体积计算钴量。

4.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和18. 2 MΩ • cm 二次纯化水或相当纯度的水。

4.2.1 紫尿酸胺指示剂：取 0.4 g 紫尿酸胺，加入 50 g 硫酸钾，在研钵中充分研磨均匀。

4.2.2 盐酸（1+1）。

4.2.3 浓硝酸（*ρ=*1.42 g/mL）。

4.2.4 浓高氯酸（*ρ=*1.67 g/mL）。

4.2.5 氨水－氯化铵缓冲溶液：称取 54. 5 g 氯化铵溶于水中，加入 200 mL 浓氨水，用水稀释至1 000 mL，混匀。

4.2.6 钴标准溶液：称取 1.500 0 g 金属钴（质量分数≥99.99 %）于 400 mL 烧杯中，加 50 mL 盐酸(4.2.2)，低温溶解后移入 1 000 m L 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液 1 mL 含 1.5 mg 钴。

4.2.7 乙二胺四乙酸二钠(C10 H14N2 O8 Na2 • 2H2 O ，EDTA)标准滴定溶液(0.01 mol/L)。

4.2.7.1 配制：称取 3.72 g EDTA 于 400 mL 烧杯中，加水微热溶解，冷却至室温，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.2.7.2 标定：移取 10.00 mL 钴标准溶液(4.2.6)于 250 mL 三角瓶中 ，加入 50 mL 水，再加 10 mL 氨水－氯化铵缓冲溶液(4.2.5)和约 0.1 g 紫尿酸胺指示剂(4.2.1)，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由橙黄色变为紫红色为终点。

按公式(1)计算 EDTA 标准滴定溶液的浓度 ：

$$c\_{1}=\frac{ρ\left(Co\right)×V\_{1}}{58.933×V\_{2}}························································（1）$$

式中：

$c\_{1}$——EDTA 标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

$ρ\left(Co\right)$——钴标准溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

$V\_{1}$——移取钴标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

58.933——钴的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

$V\_{2}$——EDTA 标准滴定溶液消耗体积，单位为毫升(mL)。

当三个滴定体积极差在 0.10 mL 范围内时，取三个标定结果的平均值，否则重新标定。

4.3 仪器

4.3.1 电子天平，精度0.0001g。

4.3.2 烘箱。

4.3.3 电热板。

4.4 试样

4.4.1 试样粒度应不大于 100 μm。

4.4.2 试样分析前应在 110℃±5 ℃ 烘干 2 h，并置于干燥器中冷却至室温。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

称取 0.10g试样，精确至 0.000 1 g。

4.5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料(4.5.1)放入 100 mL烧杯中，加入 25 mL 盐酸(4.2.2)，于低温电热板上加热至完全溶解，冷却后移入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

（备注：对于难溶试料，如果以上方法不能完全溶解，可选用以下方式进行消解。将试料(4.5.1)放入 100 mL 烧杯中，加入 3 mL (4.2.3)硝酸和 3 mL 高氯酸(4.2.4)，盖上表面皿，置于约 200-250℃ 电热板加热至完全溶解，冷却后移入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。）

4.5.4.2 移取 25.00 mL 试液(4.5.4.1)于 250 mL 三角瓶中，加入约 50 mL 水，加入 10 mL 缓冲溶液(4.2.5)和约 0.1 g 指示剂(4.2.1)，用 EDTA标准滴定溶液(4.2.7)滴定至溶液由橙黄色变为紫红色为终点。

4.6 分析结果的计算

钴含量以钴的质量分数$ω(Co)$计，数值以%表示，按公式(2)计算：

$ω(Co)=\frac{c\_{1}\left(V\_{3 }- V\_{0}\right)×10^{-3}×58.933×V\_{5}}{m\_{1}× V\_{4}}$×100…………………………………(2)

式中：

$c\_{1}$——EDTA标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

$V\_{3}$——试液消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V\_{0}$——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

58.933——钴的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

$V\_{5}$——试料溶解后定容的体积，单位为毫升(mL)；

$m\_{1}$——称取试样的质量，单位为克(g)；

$V\_{4}$——移取试液的体积，单位为毫升(mL)。

所得结果表示至小数点后第二位。

5 EDTA电位滴定法

5.1 方法提要

试料用盐酸溶解，在碱性溶液中以紫尿酸胺为指示剂，以EDTA标准溶液为滴定剂进行电位滴定，所用的电极为光度电极。根据消耗的EDTA标准滴定溶液的体积计算钴量。

5.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和18. 2 MΩ • cm 二次纯化水或相当纯度的水。

5.2.1～5.2.6 同EDTA滴定法的4.2.1～4.2.6。

5.2.7 乙二胺四乙酸二钠(C10 H14N2 O8 Na2 • 2H2 O ，EDTA)标准滴定溶液(0.01 mol/L)。

5.2.7.1 配制：称取 3.72 g EDTA于 400 mL 烧杯中，加水微热溶解，冷却至室温，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.2.7.2 标定：于 100 mL 烧杯中，加人 50 mL 水，再加 10 mL 氨水－氯化铵缓冲溶液(5.2.5)和约 0.1g 紫尿酸胺指示剂(5.2.1)，用自动加液器加入 5.0 mL 钴标准溶液(5.2.6)，在自动电位滴定仪上，插入电极，在搅拌下，按仪器设定的滴定终点识别程序，用EDTA标准滴定溶液滴定至终点。

按公式(3)计算 EDTA 标准滴定溶液的浓度 ：

$$c\_{2}=\frac{ρ\left(Co\right)×V\_{6}}{58.933×V\_{7}}························································（3）$$

式中：

$c\_{2}$——EDTA 标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

$ρ\left(Co\right)$——钴标准溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

$V\_{6}$——移取钴标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

58.933——钴的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

$V\_{7}$——EDTA 标准滴定溶液消耗体积，单位为毫升(mL)。

当三个滴定体积极差在 0.10 mL 范围内时，取三个标定结果的平均值，否则重新标定。

5.3 仪器

5.3.1 自动电位滴定仪，附搅拌装置。

5.3.2 与仪器匹配的光度电极。电极的选择遵照厂家指导说明书。

5.3.3 电子天平，精度0.0001g。

5.3.4 烘箱。

5.3.5 电热板。

5.4 试样

5.4.1 试样粒度应不大于 100 μm。

5.4.2 试样分析前应在 110℃±5 ℃ 烘干 2h，并置于干燥器中冷却至室温。

5.5 分析步骤

5.5.1 试料

称取 0.10g试样，精确至 0.000 1 g。

5.5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 同4.5.4.1。

5.5.4.2 于100 mL 烧杯中，加人 50 mL水，再加 10 mL 氨水－氯化铵缓冲溶液(5.2.5)和约 0.1 g 紫尿酸胺指示剂(5.2.1)，用自动加液器移取5.0ml试液 (5.4.2.1)于烧杯中，在自动电位滴定仪上（5.3.1），插入电极（5.3.2），在搅拌下，按仪器设定的滴定终点识别程序，用EDTA标准滴定溶液滴定至终点。

5.5.5 终点电位的确定

具有自动确定终点电位程序的自动电位滴定仪，可根据设定的程序自动滴定至终点。建议在突跃点附近计算其一阶导数，可更精准地确定终点电位。

5.6 分析结果的计算

钴含量以钴的质量分数$ω(Co)$计，数值以%表示，按公式(4)计算：

$ω(Co)=\frac{c\_{2}\left(V\_{9}- V\_{11}\right)×10^{-3}×58.933×V\_{10}}{m\_{2}× V\_{8}}$×100…………………………………(4)

式中：

$c\_{2}$——EDTA标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

$V\_{9}$——试液消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V\_{11}$——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

58.933——钴的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

$V\_{10}$——试料溶解后定容的体积，单位为毫升(mL)；

$m\_{2}$——称取试样的质量，单位为克(g)；

$V\_{8}$——移取试液的体积，单位为毫升(mL)。

所得结果表示至小数点后第二位。

6 氧化还原电位滴定法

6.1 方法提要

试料用盐酸溶解后，在强氨性介质中，加入铁氰化钾将Co(Ⅱ)氧化成Co(Ⅲ)，过量的铁氰化钾采用电位滴定法用钴标准溶液进行返滴定，至电位突跃为终点，计算钴含量。

6.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 18. 2 MΩ • cm 二次纯化水或相当纯度的水。

6.2.1 盐酸（*ρ=*1.19 g/mL）。

6.2.2 盐酸（1+1）。

6.2.3 柠檬酸铵氨性混合溶液：称取 120 g 柠檬酸铵，60 g 氯化铵，加 500 mL 水溶解，再加入氨水至 1 000 mL，搅拌均匀，移入塑料瓶中贮存。

6.2.4 钴标准溶液：称取 1.500 0 g 金属钴（质量分数≥99.99 %）于400 mL 烧杯中，加 50 mL 盐酸(6.2.1)，低温溶解后移入 1 000 m L 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液 1 mL 含 1.5 mg 钴。

6.2.5 铁氰化钾标准溶液

6.2.5.1 配制：称取铁氰化钾 21 g，用水溶解溶，过滤后移入1 000 mL 棕色容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

6.2.5.2 标定：于 250 mL 烧杯中加入60 mL 柠檬酸铵氨性混合溶液（6.2.3），加入 10.00 mL 铁氰化钾标准溶液（6.2.5.1）。在电位滴定仪上，插入电极，不断搅拌下用钴标准溶液（6.2.4）滴定至电位突跃即为终点。

按公式（5）计算铁氰化钾标准溶液相当于钴标准溶液的滴定系数：

 $K=\frac{V\_{13}}{V\_{12}}························································（5）$

式中：

$K$——滴定系数，单位体积的铁氰化钾标准溶液消耗钴标准溶液的体积；

$V\_{13}$——滴定时所消耗的钴标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V\_{12}$——加入铁氰化钾标准溶液的体积，单位为毫升（mL）。

当三个滴定体积极差在 0.10 mL 范围内时，取三个标定结果的平均值，否则重新标定。

6.3 仪器

6.3.1 自动电位滴定仪，附搅拌装置。

6.3.2 与仪器匹配的氧化还原电极。电极的选择遵照厂家指导说明书。

6.3.3 电子天平，精度0.0001g。

6.3.4 烘箱。

6.3.5 电热板。

6.4 试样

6.4.1 试样粒度应不大于 100 μm。

6.4.2 试样分析前应在 110℃±5 ℃ 烘干 2 h，并置于干燥器中冷却至室温。

6.5 分析步骤

6.5.1 试料

称取 1.00 g 试样（6.4.2），精确至 0.000 1 g 。

6.5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

6.5.3 测定

6.5.3.1 将试料（6.5.1）置于 100 mL 烧杯中，加少量水湿润，缓慢加入 20 mL 盐酸（6.2.2），盖上表面皿，低温加热至试样溶解完全，冷却至室温，吹洗表面皿，移入100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

6.5.3．2 移取20.00 mL试液（6.5.3.1）于 250 mL 烧杯中，加入 60 mL 柠檬酸铵氨性混合溶液（6.2.3），加10.00 mL铁氰化钾标准溶液（6.2.5.1），在电位滴定仪上，插入电极，在不断搅拌下用钴标准溶液（6.2.4）滴定至电位突跃即为终点。

6.6 分析结果的计算

钴含量以钴的质量分数$ω(Co)$计，数值以%表示，按公式(6)计算：

$ω(Co)=\frac{ρ \left(Co\right)\left(KV\_{16}- V\_{14}\right)V\_{17}×10^{-3}}{m\_{3}× V\_{15}}$×100…………………………………(6)

式中：

*ρ*$(Co)$——钴标准溶液的质量浓度，单位为克每升（g/L）；

*K*——单位体积的铁氰化钾标准溶液消耗钴标准溶液的体积比；

*V*16 ——加入铁氰化钾的体积，单位为毫升（mL）；

*V*14——消耗钴标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V\_{17}$——试液定容的总体积，单位为毫升（mL）；

$m\_{3}$——称取试料的质量，单位为克（g）；

*V*15——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

所得结果表示至小数点后第二位。

7 精密度

7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(*r*)，如表1所示，超过重复性限(*r*)的情况不超过5%。

表1

|  |  |
| --- | --- |
| 钴质量分数/% | 59.67 |
| 重复性限(*r*)/% | 0.30 |

7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表2所列允许差值。

表2

|  |  |
| --- | --- |
| 钴质量分数/% | 58.00～62.00 |
| 允许差/% | 0.50 |

8 质量保证与控制

应用国家级标准样品或行业标准样品（当两者都没有时，也可用控制样品代替），每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误后，重新进行校核。